

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-119028

(43)Date of publication of application : 21.05.1991

(51)Int.CI.

C08G 77/06

(21)Application number : 02-228489

(71)Applicant : DOW CORNING CORP

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : BANK HOWARD M
CIFUENTES MARTIN ERIC
MARTIN THERESA E

(30)Priority

Priority number : 89 401726 Priority date : 01.09.1989 Priority country : US

(54) PREPARATION OF POLYMER BY HYDROLYSIS OF HYDRIDE SILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer being suitable for sealing a pinhole by a method wherein a specified silane is polymerized by hydrolysis and the surface of an electronic device is coated by immersion of a diluted soln. and it is dried to form a homogeneous resin and it is made into a ceramic by heating.

CONSTITUTION: A silane (A) such as trichlorosilane of formula I (wherein X is a hydrolyzable atomic group; a is 1 or 2) is dissolved in a solvent (B) pref. dodecane, etc. On the other hand, an aryl sulfonic acid hydrate (B) is dissolved in a solvent, pref. an alcohol, etc., to make a medium for hydrolysis and the silane soln. is added therein while it is stirred to perform hydrolysis and then, to prepare a polymer contg. a unit of formula II. Then, the mixture is left at rest to separate it into the ingredient B and an org. layer and such a vol. of a neutralizing agent

that does not modify the polymer is added into the org. layer and the org. layer is separated again to obtain an aimed polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-119028

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 G 77/06識別記号
NUB庁内整理番号
6609-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑬ 発明の名称 ヒドリドシランを加水分解して重合体を製造する方法
 ⑭ 特 願 平2-228489
 ⑭ 出 願 平2(1990)8月31日
 ⑭ 優先権主張 ⑭ 1989年9月1日 ⑭ 米国(US) ⑭ 401726
 ⑭ 発明者 ハワード マービン アメリカ合衆国, ミシガン, フリーランド, テンス スト
 パンク リート 334
 ⑭ 発明者 マーティン エリック アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, イー. スチュ
 シフエンテス ワート 2539
 ⑭ 発明者 テレサ アイリーン アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, イザベラ ロ
 マーティン ード 3212
 ⑭ 出願人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン
 一ボレーション ド (番地なし)
 ⑭ 代理人 弁理士 青木 朗 外3名

明細書の添書(内容に変更なし)
明 紹 書

1. 発明の名称

ヒドリドシランを加水分解して重合体を製
造する方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記の諸工程を含む、式 H_aSiX_{4-a} のシラン
(式中の a は 1 又は 2 であり、X は加水分解可能な原子団である) を加水分解して式 $H_aSiO_{4-a}X_a$ の
単位を含有してなる重合体を製造する方法。(a) アリールスルホン酸水和物を含有している
加水分解媒体を作る工程(b) 上記のシランを含有している液を攪拌さ
れた上記加水分解媒体へ加える工程(c) 上記加水分解媒体中で上記シランの加水
分解を促進して重合体を生成させる工程(d) 上記加水分解媒体と重合体とを静置して、
酸層と当該重合体を含有する有機層とを含んで
る不混和性層にする工程(e) 上記有機層を上記酸層から分離する工程
(f) この有機層を、残っている酸種を中和するには十分塩基性であるが当該重合体の再配分
(rearrangement) 又は水素化ケイ素の加溶媒分解
を触媒するには十分に塩基性でない中和剤と接
触させる工程(g) 上記有機層を上記中和剤から分離する工
程2. 前記シランを含有している液が、式 R_aSiX_{4-a}
又は $R'RSiX_a$ の 1 種又は 2 種以上のオルガノシ
ラン (これらの式中の a は 1 又は 2 であり、X は
加水分解可能な原子団であり、R はアルキル基、
アリール基、不飽和炭化水素基、置換されたアル
キル基又は置換されたアリール基であり、そして
R' は R 又は H である) を更に含んでなる、請求
項 1 記載の方法。3. 前記シランを含有している液が当該シラン
と炭化水素溶媒とから本質的になる、請求項 1 記
載の方法。4. 前記加水分解媒体が芳香族炭化水素と濃硫
酸とを組み合わせて作られる、請求項 3 記載の方
法。

5. 下記の諸工程を含む、式 $HSiCl_x$ のシランを加水分解して式 $HSiO_{(4-x)/2}$ の単位を含有してなる重合体を製造する方法。

- (a) トルエンと濃硫酸とを組み合わせてトルエンスルホン酸水和物の加水分解媒体を作る工程
- (b) トルエンに溶解されたトリクロロシランを攪拌された上記加水分解媒体へ加える工程
- (c) 上記加水分解媒体中で上記シランの加水分解を促進して重合体を生成させる工程
- (d) 上記加水分解媒体と重合体とを静置して、酸層と当該重合体及びトルエンを含有する有機層とを含んでなる不混和性層にする工程
- (e) 上記有機層を上記酸層から分離しそしてこの有機層を硫酸水溶液で洗浄する工程
- (f) 上記有機層を炭酸カルシウムと接触させて残っている酸種を中和する工程
- (g) 上記有機層を炭酸カルシウムから分離する工程
- (h) 中和された上記有機層を乾燥剤と接触させる工程

(1) 上記有機層を上記乾燥剤から分離する工程

(2) 溶媒を蒸発させる工程

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2以上の加水分解可能な原子団を有するヒドリドシラン類を加水分解して重合体を生成させる方法であって、アリールスルホン酸水和物を含有している加水分解媒体を作り、シランをこの加水分解媒体に加え、シランの加水分解を促進して重合体を生じさせ、加水分解媒体及び重合体を静置して酸層と重合体を含有している有機層とにし、有機層を酸層から分離し、有機層を中和剤と接触させ、そして有機層を中和剤から分離することを含む改良された方法に関する。

本発明の方法は炭化水素可溶性のシロキサン樹脂を合成するための改良された商業的に実行可能な方法を提供する、ということが思いがけなく見いだされた。

本発明は、式 $HSiX_{(4-x)/2}$ を有し、式中の a が1又は2でありそして X が加水分解可能な原子団であ

るシランを加水分解して、式 $HSiO_{(4-x)/2}$ の単位を含有してなる重合体を製造する方法であって、次に掲げる諸工程を含む方法に関する。

- ・アリールスルホン酸水和物を含有している加水分解媒体を作る工程
- ・上記のシランを含有している液を攪拌された上記加水分解媒体へ加える工程
- ・上記加水分解媒体中で上記シランの加水分解を促進して重合体を生成させる工程
- ・上記加水分解媒体と重合体とを静置して、酸層と当該重合体を含有する有機層とを含んでなる不混和性層にする工程
- ・上記有機層を上記酸層から分離する工程
- ・この有機層を、残っている酸種を中和するには十分塩基性であるが当該重合体の再配分(rearrangement)又は水素化ケイ素の加溶媒分解を触媒するには十分に塩基性でない中和剤と接触させる工程
- ・上記有機層を上記中和剤から分離する工程

この方法は、個々のバッチ方式で実施してもよ

く、連続操作で実施してもよい。

上記の反応で加水分解されるべき化合物は、2以上の加水分解可能な置換基を有するいずれのヒドリドシランでもよく、式 $HSiX_{(4-x)/2}$ で表すことができ、この式中の a は1又は2であることができ、そして X は同一又は異なるものであることができ且ついずれの加水分解可能原子団をも包含することができる。適当な加水分解可能な置換基には、例えば、F, Cl, Br又はIの如きハロゲンや、オルガノキシ基($-C(O)-$)又はアシルオキシ基($-C(=O)O-$)のような酸素結合によりケイ素

原子に結合される有機基を含めることができる。Si-O-C結合を有する加水分解可能な原子団の例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基又はヘキソキシ基の如きアルコキシ基や、アリルオキシ基のようなアルケニルオキシ基や、フェノキシ基又はナフトキシ基のようなアリールオキシ基や、シクロヘンテニルオキシ基の如きシクロア

ルケニルオキシ基や、アセトキシ基が含まれる。上記の種々の有機基はまた、例えば、アルキル基、アリール基又はハロゲンで置換することもできる。上述の基のうちの有機原子団は1～6個の炭素原子を含有する方が一般に好ましいけれども、より多数の炭素原子を有する原子団を使用してもよい。加水分解可能な置換基のそのほかの例には、硫酸基、有機硫酸基又は有機スルホン酸基の如き硫黄官能基や、アミノ基又はヒドラジノ基の如き窒素官能基を含めることができる。

好ましくは、上記の式における加水分解可能な原子団はハロゲンである。加水分解すると、これらの原子団は、加水分解及び/又は縮合を促進することができ且つ洗浄により生成物から容易に除去されるハロゲン化水素を生じる。これに反して、オルガノキシ基を使用すると、Si-H結合の加溶媒分解及び水素ガスの発生する結果に至ることがあるアルコールが生成される。これらの後者の原子団は官能性ではあるが、加水分解媒体へ酸又は塩基を加えるといったような促進対策が必要か

もしれない。

最も好ましくは、上述の本発明で利用されるシランはトリクロロシランである。

上で定義された種々のヒドリドシランは、単独に加水分解させることができ、共加水分解させることができ、あるいは、式 R_aSiX_{4-a} もしくは $R'RSiX_2$ の1種もしくは2種以上のオルガノシランと共加水分解させることができる。これらの式で、aは1又は2であり、Xは先に定義されたとおりであり、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等の如きアルキル基、シクロヘキシル基もしくはシクロヘキシル基の如きシクロアルキル基、シクロヘキシル基もしくはシクロヘキセニル基の如きシクロアルケニル基、フェニル基もしくはナフチル基の如きアリール基、ビニル基もしくはアリル基の如き不飽和炭化水素基であり、又はRはハロゲン、アルキル基もしくはアリール基のような置換基で置換された上述の基、例えばメチルシクロヘキシル基、フェニルエチル基もしくはクロロメチル基を含め

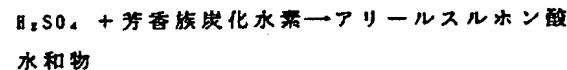
たもの、のうちのいずれでもよく、そしてR'はR又はHである。

このように、例えば、様々な割合のアルキルトリハロシランと水素トリハロシランとを又は水素トリハロシランとジアルキルジハロシランとを混合して共加水分解物を作ることができる。

上述のシランは一般には、液体の形態で利用される。この液体は、液体状態にあるシランから本質的になるものでよく、あるいはそれは、炭化水素溶媒に溶解させて溶液にしたシランを含んでもよい。溶媒を使用する場合には、それはシラン反応物のための溶媒であるいずれの適当な炭化水素を含むこともできる。そのような溶媒の典型例を挙げると、ドデカン、ローベンタン、ヘキサン、ロー-ヘブタン及びイソオクタンの如き飽和脂肪族化合物や、ベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族化合物や、シクロヘキサンの如き脂環式化合物や、トリクロロエチレン及びペルクロロエチレンといったようなハロゲン化された脂肪族化合物や、ブロモベンゼン及びクロロベンゼンの

如きハロゲン化された芳香族化合物である。このほかに、上記の溶媒の組み合わせをシランのための共溶媒として一緒に使用しても差支えない。好ましい炭化水素は、揮発性が高いことから芳香族化合物であって、これらのうちでは安全性の面からトルエンが一番好ましい。

本発明の加水分解媒体は、アリールスルホン酸水和物溶液を含んでなる。この化合物のうちのアリール部分は、例えばベンゼン、トルエン又はキシンレを含むことができる。この溶液は、アリールスルホン酸水和物をアルコールのような溶媒に溶解させて作ることができ、あるいは芳香族炭化水素を濃硫酸と反応させて作ることができる。上述の加水分解媒体を得るためにより好ましい手段である後者のスルホン化反応は、次のように表すことができる。



これにより生成されたアリールスルホン酸水和物は、下記において説明されるシラン加水分解のた

めに必要な水を供与する。

上述のスルホン化反応の速度論を研究して、それは硫酸中の芳香族炭化水素の溶解度が制限ことのされる結果として物質移動に支配される、ということが分った。従って、混合及び加熱を改善すれば、反応の速度も程度も上昇させることができる。例えば、反応はモートンフラスコのようなバッフル付きの装置で、又は多數の翼のある攪拌機構付きのバッフル付き容器で行わせることができる。約 200~700 rpm のように高速で攪拌される上記のような装置で反応を行わせそして温度を 20~120°C の範囲に維持すれば、スルホン化の効率は大いに向上しよう。これに反して、加水分解媒体中に存在する水は（硫酸中に存在している分も反応により生じる分も）、スルホン化反応を制限することが示されている。例えば、モル量の硫酸及びトルエンを 45~70°C に 1 時間加熱して次いで 45°C で 30~60 分間攪拌する場合には、わずか 50~65 重量%だけのトルエンスルホン酸一水和物が酸層において生成される。しかしながら水は加水分解

反応によって消費されるので、スルホン化反応は酸層において平均して 81.6 重量% のトルエンスルホン酸が生成されるまで続く。上記の因子（すなわち混合の程度、温度及び水の量）は 100% のスルホン化が起こるのを困難にするので、100% のスルホン化を行わせるとしたならば、加水分解のために必要な水の 200% を生成させるのに十分な硫酸及び芳香族炭化水素を使用するのが好ましい。

加水分解媒体を作るのに利用される濃硫酸は、10%までの水を含有することができる（例えば工業用の等級）が、先に検討したように、過剰の水はスルホン化反応の速度及び程度に影響を及ぼすことがある。そのため、発煙硫酸を使ってスルホン化の前に濃硫酸中の過剰の水をなくすのが、本発明の好ましい態様である。

スルホン化反応で使用される芳香族炭化水素には、ベンゼン、トルエン、キシレンその他の同種類のものの如き化合物を含めることができる。ベンゼンとトルエンは、沸点が低くてそれらを容易に蒸発させて生成物を回収するのを可能にするので

好ましい。トルエンは、ベンゼンを取扱うのにつきまとう公知の毒性及び危険がないので最も好ましい炭化水素である。

シランを加水分解媒体に加えると、次に掲げる反応が起こる。

アリールスルホン酸水和物 + シラン

→ 重合体 + アリールスルホン酸 + HX

ここで、X は先に定義された加水分解可能な原子団である。シランの加水分解は多分上記の有機の相と酸の相との界面で起こるので、加水分解媒体は反応の表面積を増大させるためシランを添加する間攪拌される。ガス状生成物の発生の結果として反応容器の壁に樹脂状残留物が生じるのを低減するため、シランの添加は液体表面下でゆっくりとした流れによって行う方が好ましい。シランを加える際には、維持する激しい混合及び温度管理のような種々の促進対策を維持して、効率的な加水分解を保証する。例えば、先に説明した種々のバッフル付き混合装置を、加水分解温度を 0~80°C の範囲に維持しながら約 200~700 rpm の速度で

利用することができる。

アリールスルホン酸水和物溶液作るのは、シランの投入より先に行つてもよく、あるいは加水分解と同時に行つてもよい。とは言うものの、反応温度の管理は、スルホン化反応の発熱する性質のため同時に添加する間はより面倒になる。それゆえに、シランの加水分解より先にアリールスルホン酸水和物を生成させて、それにより外部加熱又は冷却によって加水分解の速度及び温度をより効果的に制御するのを可能にする方が好ましい。

加水分解反応が完了しそして重合体が生成された後に、混合物を静置により相分離させる。この工程は、例えば単に反応容器中で加水分解混合物の攪拌を停止しそしてそれを自然に不混和性の層に分離させるだけで達成して差支えない。こうして形成された層は、重合体及び有機溶媒を含有している有機層と酸層とを含む。

次いで、有機層は酸層から分離される。分離は、層のうちの一方あるいは他方を抜き出すような任意の都合のよいやり方で達成することができる。

下の方の層は一般には酸であるから、例えば、この層を抜き出しそして重合体を後の中和のために反応容器内にとどめるのが最も有益かも知れない。

中和は、有機層を中和剤と接触させて果してもよく、又は有機層を初めに洗浄して次いで中和剤と接触させてもよい。酸性の反応副生物の多くが洗浄により取除かれて、それにより必要とされる中和剤の量が減少するので、後者の処理が一般的に好ましい。

有機層を洗浄する場合には、好ましい洗浄溶液は硫酸水溶液である。これは、重合体及びアリールスルホン酸副生物の界面活性剤の性質の結果として起こることがあるエマルションの形成及び生成物の損失をそれが防止するからである。5%より多くの硫酸を含有している洗浄溶液が、一般的に効果を現すことができる。

洗浄されているか又は洗浄されていない有機層は中和剤と、好ましくはどのような残留シランの加水分解をも促進する少量の水の存在下で、接触させられる。中和剤は、どのような残留している

酸種も、例えば硫酸、アリールスルホン酸、 SiOSO_3H 、 SiOSO_3R 、ハロゲン化水素、有機酸類等の如きものも中和するのに十分なだけ塩基性であってしかも、重合体の再配分又は水素化ケイ素の加溶媒分解を触媒するのには十分なだけ塩基性でないものでなければならない。

上述の有害な作用のを引き起こさない適当な塩基は、簡単な試験により容易に決定することができる。この試験では、上記の加水分解工程で生成されるのと同様の重合体の溶液を塩基と混合し、そして中和の間に遭遇するであろう時間及び温度の条件と同様の条件にさらす。ゲルを生成させるに至り又は、水素ガスの発生により明示されるよう $\text{Si}-\text{H}$ 結合の加溶媒分解に至る塩基は、使用すべきでない。

適当な塩基の例には、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酸化カルシウム又は水酸化カルシウムが含まれられる。塩基は、固体、溶液、水性分散液又は液体の利用を含めたいずれの所望の形

態で有機相に加えても差支えない。とは言うものの、有機相が短時間の間だけ中和剤と接触する場合に最も良い結果が得られるであろう、ということが分っている。これは、例えば、粉状の中和剤を入れてかき混ぜ続いてろ過を行って、又は、有機相に流動を妨げない大きさの粉状中和剤の床を通り抜けさせて、達成して差支えない。

この方法における新規な中和工程は、次に掲げるいくつかの明瞭な利点を提供する。

1) それは、以前は水洗につきまとっていたゲル及びエマルションの生成を減少させる。

2) それは、種々の炭化水素溶媒又は共溶媒を利用する場合に見られることのある沈殿物を減少させる。

3) それは、殊に固体分の割合が上昇する場合に、生成物及び溶媒の損失を避けることにより生成物の高収率を可能にする。

4) それは、硫酸及び酸の含有量の少ない生成物を与える。

5) それは、迅速な処理を可能にする。

6) それは、より高い固体分量での処理を可能にする。

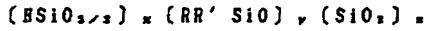
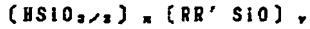
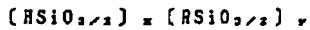
有機相から中和剤を除去すると、所望の重合生成物の溶液が得られる。とは言うものの、中和された有機相は乾燥させ及び/又はろ過して、中和の間に生成されたいずれの水溶性の塩もあるいはいずれのそのほかの不溶性物も除去するのを保証する方が好ましい。この工程は、そのような塩又は不溶性物の生成物への混入は重合体の性質に不利な影響を及ぼすことがあるので望ましい。硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム又は3もしくは4オングストロームのモレキュラーシーブといったような任意の適当な乾燥剤を利用することができる。

固体の形態の重合体は、単に溶媒を除去するだけで回収することができる。溶媒除去の方法は重要ではなく、多数のアプローチが当該技術分野において周知である。例えば、(1) 溶媒を大気圧で蒸留除去して樹脂を40~80%含有している濃縮物を作る工程と、(2) 残りの溶媒を減圧及び

やかな加熱下(60~120°Cで0.1~5時間)で除去する工程、とを含む方法を利用することができる。

あるいはまた、重合体の溶液が所望される場合には、単に第二の溶媒を加えそして第一の溶媒を蒸留除去するだけで、簡単な溶媒交換を行うことができる。この選択は、法規のガイドラインが一定の溶媒の使用を制限している場合にとりわけ有利であろう。

本発明の加水分解反応を使って得ることができる重合体は、用いられるシランによって当然ながら変わる。とは言うものの、次に列挙する、可能性のある加水分解物及び共加水分解物の限定しないリストが、具体的に期待されるものである。



ここで、R及びR'は先に定義されているとおりであり、nは2より大きいか又は2に等しく、mは3より大きいか又は3に等しく、そして上記の共重合体のそれぞれにおいてモル分率x, y及びzは合計して1でなければならない。これらの合成物のうちで、 $[\text{HSiO}_{3/2}]_n$ の組成物がその優れた樹脂特性のゆえに特に興味のあるものである。

上記の樹脂は、ケイ素原子に結合したヒドロキシル基(シラノール)が約100~2000ppmのみである大いに縮合された生成物である。それらは、上で検討した炭化水素溶媒を含めて適当な炭化水素溶媒に可溶性であり、そしてそれらは、これらの溶媒中において6ヶ月より長い期間安定である。

空気中で高温に加熱して、上記の樹脂はピンホール又は割れのない無定形シリカの滑らかな保護層に変えられる。ハルスカ(Haluska)らの米国特許第4756977号明細書を参照されたい。これらの保護層は、電子回路をコーティングするのに特に有効であることが分っており、この場合にそれは、回路の集積性を環境応力から保護するための

平坦化コーティングとして役立つ。それらは第一次の不活性化された回路表面へ直接適用され、一次不活性化層のボンドパッド、ピンホール及び割れをシールし、また後に適用されるコーティングのための付着表面を提供する。

本発明の樹脂は、一般には、希釈溶液の形で例えば回転塗り、浸漬塗り、吹付け塗り又は流し塗りのような方法により電子デバイスの表面へ適用される。次に、乾燥により溶媒を蒸発させて均質樹脂を形成し、次いでこれを加熱してセラミックス化させる。それにより形成された薄いセラミック層は、追加の不活性化層で更にコーティングしてもよい。

当業者が本発明をより完全に理解することができるよう、以下に掲げる限定しない例を提供する。

例 1

ここに掲げるのは、加水分解法の典型的な例である。

553.4gの濃硫酸(95~98%)及び277.8gの

発煙硫酸(20%SO₃)(全酸量=8.48モル/831.2g)を、5Lの容器に入れた。40°Cに至る発熱が認められた。この酸へトルエン(8.43モル、775.9g)を19.9mL/minの速度で送り込みながら、容器内に窒素雰囲気を維持した。添加を行う間は、混合物をおよそ500rpmで回転するバドル攪拌機で攪拌した。混合物の温度は24分後には62.5°Cまで上昇したが、統いて降下し始めた。後の34分の間残りのトルエンを加えることにより温度は48°Cに維持された。攪拌を停止すると、2相が存在して、有機相は未反応のトルエンを含有し、そして酸相は未反応の硫酸と64.8重量%のトルエンスルホン酸を含有していた。

この酸混合物を、トルエン(1928g、20.96モル)中にトリクロロシラン(430.3g、3.18モル)の存在する18.2%溶液を液面より下に8.7mL/minの速度で加えながら、30°Cに維持し且つ急速に攪拌した(550~600rpm)。この媒体の温度は、4時間52分の添加の間及び後の反応攪拌を行う間の30分間30°Cに維持された。攪拌を停止すると混合物

は2相に分れ、そして1407.6 g の酸相を取出して分析すると、77.5重量%のトルエンスルホン酸が示された。有機相の酸価は試料1 g 当り60mg KOH であった。有機相を二度、1 l の50%硫酸で洗浄し統いて分離した。この時点では、有機相の酸価は試料1 g 当り0.76mg KOHであった。51.4 g の炭酸カルシウムと3 ml の水を加えて、静かにかき混ぜられている有機相を中和した。有機相を、145.12 g の硫酸マグネシウムを加え、そしてフリットガラス上の酸洗されたスーパーセルの厚さ1インチ(2.54cm)の層を通してろ過して、乾燥させた。ろ液を3 l のフラスコに入れ、112°Cで72分間蒸留した。その結果得られた溶液は57.7%の固形分を含有していた。この溶液を、乾燥して粉末にすべき第一の部分と溶媒交換すべき第二の部分とに分けた。第一の部分は136.52 g からなり、それを回転蒸発器により60°C及び3.2 mmHgで1時間5分ストリッピングして78.82 g の白色粉末が得られた。第二の部分は116.9 g からなり、そしてこれを112.8 g のドデカン(99%)に加えた。ドデカ

ン中にトルエンなしの樹脂のある溶液が156.2 g 残るに至るまで、溶媒を減圧下で蒸留して除去した。

上記の二つの部分における樹脂の総収率は87.3%であった。(ストリッピングされた部分で78.82 g)。この樹脂は100%可溶性であって、ドデカン中の最高固形分は56.7%であった。数平均分子量 M_n は、2回測定して1464及び1559であった。重量平均分子量 M_w は、2回測定して10258及び11012であった。Z平均分子量 M_z は、2回測定して31091及び34804であった。分子量分散度(dispersity) M_w/M_n は、2回の測定で7.00及び7.06であった。生成物の元素分析により、塩素は34ppm、硫黄は0.016%、炭素は1.98%、水素は0.89%、Si-Hは0.9865%、カルシウムは5ppm未満、マグネシウムは0.5ppm未満、そしてシラノールは540ppmであることが示された。

例 2

適切な中和剤を選定する方法を説明するため、例1のやり方と同様のやり方で製造された重合体

の試料をトルエンに溶解させ、そして種々の種やかな中和剤と接触させた。ガスを発生させることにならざるあるいはゲルを生成させることにならない中和剤が採用される。ガスの発生又はゲル化をゆっくりと引き起こすだけである他のものは、本発明の方法を実施する間に中和剤と加水分解物の接触時間を最小限にするように注意を払うならば、使用するに向いているかもしれない。

表 1
中和-相分離の調査

下記の物質のそれぞれを5.88(*印で指示される場合には7.59)重量%の樹脂-トルエン溶液2.0 g に加えた。

加えた物質	相の性質	観察結果
水2 g	透明 不透明	粘稠性の界面層が存在。
7%のNaHCO ₃ 水溶液2 g	透明 不透明	粘稠性の界面層が存在。
7%のNaHCO ₃ 水溶液2 g +ヘブタン0.5 g	透明 不透明	粘稠性の界面層が存在。
水2 g +ヘブタン0.5 g	透明 不透明	粘稠性の界面層が存在。
水2 g +IPA 1 g	透明 透明	2時間でゲル化

表 1(続き)

加えた物質	相の性質	観察結果
7%のNaHCO ₃ 水溶液2 g +IPA 1 g	分離せず	混合物はゲル化し、ガスが発生
水2 g +IPA 0.5 g	透明 透明	2時間後に界面でゲル化
1%のNaHCO ₃ 水溶液2 g +IPA 1 g	分離せず	混合物はゲル化し、ガスが発生
* 2%のCaCO ₃ 水溶液2 g	分離せず	分離不十分、界面に固形分
2%のCaCO ₃ 水溶液2 g +IPA 1 g	透明 透明	時間とともにゲル化
* 水2 g +Et ₃ N 1滴	分離せず	即座にガスが発生し、ゲル化
* 乾燥したCaCO ₃ 0.2 g	透明 透明	容易に分離する、17日後において安定
* 乾燥したNaHCO ₃ 0.1 g	透明 透明	容易に分離する、17日後において安定

*粘稠性の不透明な界面層は、重合体の界面活性剤の性質のため層が混合することに起因するエマルジョンであると思われる。

手 続 换 正 書 (方式)

6. 换正の対象

明細書

平成2年10月18日

7. 换正の内容

明細書の添書 (内容に変更なし)

特許庁長官 植 松 敏 殿

8. 添付書類の目録

添書 明細書

1通

1. 事件の表示

平成2年特許願第228489号

2. 発明の名称

ヒドリシランを加水分解して重合体を
製造する方法

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 グウ コーニング コーポレーション

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青木 聰
(外3名)

5. 换正命令の日付

自発換正

